



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 160 044**

⑫ Número de solicitud: 009900565

⑬ Int. Cl.⁷: B01J 29/89

C01B 39/48

C07D 301/12

C07D 301/19

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **16.03.1999**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2001**

Fecha de concesión: **04.04.2002**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2002**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.06.2002

⑲ Titular/es: **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**
C.T.T. - Camino de Vera, s/n.
46022 Valencia, ES
CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

⑳ Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**
Domine, Marcelo Eduardo;
Susarte Rogel, Manuel y
Rey García, Fernando

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Oxidación de α -pineno.**

㉓ Resumen:

Oxidación de α -pineno.

En la presente invención se describe uso de catalizadores sólidos mesoporosos tipo MCM-41 basados en sílice que además contienen Ti en su composición y empleando hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes, en la oxidación de α -pineno.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 160 044 B1

DESCRIPCION

Oxidación de α -pineno.

Campo de la técnica

La presente invención se engloba en el área de química, y más particularmente en el campo de la catálisis heterogénea.

Antecedentes

La producción de epóxidos derivados de terpenos es de interés en el campo de la síntesis de fragancias y aditivos alimentarios (K. Bauer et al. *"Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses"*, 2nd Ed. VCH Publishers, NY, **1985**). Generalmente, este proceso se realiza industrialmente empleando perácidos (W. K. Anderson et al. *J. Org. Chem.* **38**, **1973**, 2267), hidroperóxidos orgánicos (H. Wulff et al. *US Pat* 3,642,833; 3,923,843; 4,021,545; 4,367,342; D. V. Banthorpe et al. *Chem. Ind.*, **14**, **1981**, 502), agua oxigenada (C. Venturello et al. *J. Org. Chem.*, **53**, **1988**, 1553), iodoso-compuestos (M. F. Texeira et al. *Catal. Lett.*, **38**, **1996**, 133 y **42**, **1996**, 213) o hipoclorito sódico; llevándose a cabo la reacción de oxidación en fase homogénea o en sistemas bifásicos (R. A. Sheldon et al. *Catal. Today*, **19**, **1994**, 215; *CATTECH*, Dec. **1997**, 95). También ha sido descrito el empleo de catalizadores homogéneos basados en metales de transición tales como W, Mo, Ru, Ti, Mn, Fe y Co entre otros (P. Barret et al. *Pharm. Acta Helv.*, **62**, **1987**, 348; N. Fdil et al. *J. Mol. Catal.*, **108**, **1996**, 15; M. Lajunm et al. *Tet. Lett.*, **35**, **1994**, 4461; D. D. Aregawal et al. *Indian J. Chem., Sect. A*, **36A**(2), **1997**, 164). Sin embargo en ninguno de los casos descritos se han obtenido mejoras aplicables a escala industrial.

El desarrollo de catalizadores basados en titanosilicatos microporosos con estructura zeolítica (M. Taramasso et al. *US Pat.* 4,410,501, **1983**) abrió un nuevo campo dentro de los procesos de oxidación permitiendo la oxidación de olefinas lineales (C. Neri et al. *EP Pat* 100, 119, **1984**; F. Maspero et al. *EP Pat.* 190,609, **1986**; M. G. Clerici et al. *EP Pat.* 230,949, **1987**) e hidroxilación de fenol con agua oxigenada (A. Espósito et al. *US Pat.* 2,116,974, **1985**; *Advances in Catalysis*, **41**, **1996**, 253). Sin embargo, estos materiales debido a su pequeña apertura de poro, imposibilitaban su uso en procesos en los que están involucradas moléculas más grandes como es el caso de los terpenos. En este sentido, la síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41 conteniendo Ti en su composición hizo posible su empleo en reacciones de oxidación de moléculas voluminosas (A. Corma et al. *SP Pat.* 9,301,327, **1993**, extendida a PCT/ES94100059, **1994**).

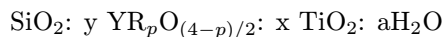
Descripción de la invención

Esta invención se refiere al uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 como catalizadores en la oxidación de α -pineno con hidroperóxidos orgánicos tales como *terbutilhidroperóxido* o *hidroperóxido de cumeno*, sin ser estos ejemplos limitantes, dando lugar al correspondiente epóxido y aldehído canfolénico.

Dichos catalizadores mesoporosos tipo MCM-41 están basados en sílice conteniendo Ti en su composición y pueden o no presentar grupos

orgánicos anclados en su superficie.

Los catalizadores mencionados responden a la fórmula:

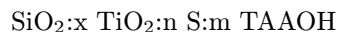


en la que:

- "R" representa uno o varios grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser, hidrógenos, grupos alquilo, arilo o poliaromáticos que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, y en la que "R" se encuentra directamente unido a los átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y.
- "Y" es Si, Ge o Sn,
- "p" varía entre 1 y 3,
- "y" puede variar entre 0,0001 y 1,
- "x" varía entre 0,00001 y 0,25, preferiblemente "x" varía entre 0,0001 y 0,1, y
- "a" varía entre 0 y 2

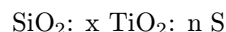
Los catalizadores han sido obtenidos por un procedimiento que comprende:

- una primera etapa que consiste en la obtención por métodos convencionales de un gel de síntesis de fórmula:



donde:

- x puede tomar valores entre 0,000 1 y 0, 5,
- "n" varía entre 0 y 0,5,
- m varía entre 0 y 10
- TAAOH representa hidróxido de tetraalquilamonio, de tetrarilamonio o arilalquilamonio, de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, o mezclas de ellos, y
- "S" es un surfactante catiónico, aniónico o neutro,
- una segunda etapa que consiste en calentar en un autoclave el gel de síntesis entre 20 y 200°C durante un tiempo entre 10 minutos y 60 horas, recuperar un sólido, lavarlo con agua, alcohol o mezclas de agua y alcohol, y posterior secado de dicho sólido,
- una tercera etapa que consiste en activar por calcinación o por métodos químicos el sólido obtenido en la segunda etapa, de fórmula

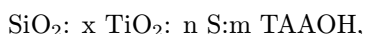


en la que "x" y "n" toman los valores indicados anteriormente, y

- una cuarta etapa que consiste en la introducción en el catalizador del fragmento "y YR_pO_{(4-p)/2}" usando un reactante de fórmula R₁R₂R₃(R')Y, R₁R₂(R')₂Y, R₁(R')₃Y o R₁R₂R₃Y-NH-Y R₁R₂R₃, en

donde R_1 , R_2 y R_3 son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí, y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación, preferentemente un grupo alcóxido o haluro, e Y es un metal preferentemente Si, Ge, Sn o Ti, dando lugar a la formación de especies que contiene enlaces Si-C, Ge-C, Sn-C o Ti-C.

Como se ha mencionado anteriormente, durante la primera etapa se prepara un gel de síntesis de fórmula



En la que S puede ser un compuesto orgánico, como por ejemplo un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula $R_1R_2R_3R_4Q^+$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos los llamados surfactantes geminales, $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ o $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)Q_n$ $R_1R_2R_3$ donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1 - R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 - R_6 son hidrógenos o grupos arilo o alquilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son cetiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula $R_1R_2R_3Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula nR -EO (EO = óxido de etileno) que consisten en un óxido de alquilpolietileno, óxidos de alquil-aril-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados TERGITOL 15-S-9, TRITON X-114, IGEPAI RC-760, PLURONIC 64 L, TETRONIC y SORBITAN.

También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenidos por reacción con alcoholes de cadena corta,

azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatidilaurildietanolamina, diglicérido de digalactosa y diglicérido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responde a la fórmula RQ^- donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, AEROSOL OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina.

Durante la primera etapa la síntesis de estos materiales se lleva a cabo preparando una disolución acuosa, alcohólica o mezcla agua/alcohol conteniendo el TAAOH. Sobre ésta se adiciona con agitación constante y a temperaturas comprendidas entre 0 y 90°C una fuente de silicio pura o en disolución.

Finalmente, se añade a la mezcla reactiva una fuente de titanio pura o en disolución. Como fuentes de Ti y/o Si se pueden emplear óxidos, oxihidróxidos, alcóxidos, haluros o cualquiera de sus sales, y en general cualquier compuesto de Ti y/o Si susceptible de ser hidrolizado en las condiciones de reacción. Esta disolución contiene además el surfactante.

La mezcla resultante se agita hasta completa homogeneidad durante tiempos comprendidos entre 0,1 minutos y 60 horas con el fin de eliminar parte o la totalidad de los alcoholes que se pudieran haber introducido en el gel de síntesis.

Durante la segunda etapa la mezcla resultante se introduce en un autoclave y se calienta entre 20 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 60 horas. Los sólidos finales se separan de las aguas madres, se lavan con agua, alcohol o mezclas agua-alcohol y se secan.

Durante la tercera etapa el material orgánico ocluido en los poros de los materiales puede ser eliminado mediante calcinación a temperaturas comprendidas entre 300 y 1100°C, o bien mediante extracción química.

La extracción química consiste en un tratamiento con una mezcla de uno o varios ácidos minerales u orgánicos en un disolvente que puede ser agua, alcohol, hidrocarburos o mezclas de ellos. Como ácidos se prefieren ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido acético, ácido mono, di o tricloroacético, ácido mono, di o trifluoroacético, siendo estos ejemplos no limitantes.

Este tratamiento tiene por objeto extraer el surfactante u otro residuo orgánico que pueda quedar ocluido dentro de los poros del catalizador. Este tratamiento se lleva cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 250°C en una o más etapas sucesivas de extracción, aunque generalmente dos o tres etapas suelen ser suficientes para extraer la totalidad del orgánico del interior de los poros. La duración de este tratamiento está comprendida entre 10 minutos y 40 horas dependiendo del ácido o mezcla de ácidos empleados, la temperatura de extracción, el disolvente y la relación líquidolsólido, siendo el rango preferido

para esta última entre 5 y 100 g.g⁻¹.

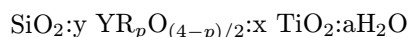
Estos materiales obtenidos según las etapas de síntesis indicadas poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m².g⁻¹ y presentan una banda intensa en el espectro UV-vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos. Estos catalizadores son activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas en general, y de α -pineno en particular.

Estos materiales también se pueden preparar mediante anclaje de especies de Ti sobre la superficie hidroxilada de un material mesoporoso tipo MCM-41 puramente silíceo. En este caso se prepara el precursor silíceo de forma análoga al anteriormente expuesto, pero no se incluye ningún reactivo que contenga titanio en su preparación. El sólido mesoporoso tipo MCM-41 puramente silíceo se deshidrata y se pone en contacto con un compuesto de titanio en fase gas o en disolución orgánica estando presente eventualmente un catalizador que favorezca la reacción entre los grupos Si-OH del material mesoporoso tipo MCM-41 y el compuesto de titanio, siendo el catalizador una amina, amoníaco o un hidróxido orgánico o inorgánico. Como compuestos de titanio se prefieren: haluros de titanio, alcóxidos de titanio, diclorotitanoceno o complejos de titanio en los que el átomo de titanio está coordinado por un grupo dionato como acetilacetato, hexafluorotitanato amónico o sódico y cualquier complejo o sal iónica que contenga titanio en su composición y pueda ser susceptible de reaccionar con un grupo Si-OH en las condiciones de preparación del material. El exceso de reactivos se elimina por lavado y/o tratamiento térmico en atmósfera inerte, seguido por calcinación en aire en condiciones tales en las que se elimina la materia orgánica o halógenos que pudieran estar presentes en el material.

Estos materiales así obtenidos poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m².g⁻¹ y presentan una banda intensa en el espectro UV-vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos. Estos catalizadores son activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas en general, y de α -pineno en particular.

Durante la cuarta etapa el material puede ser tratado con un agente que introduce en el catalizador el fragmento "y YR_pO_{4-p/2}". Esta cuarta etapa se lleva a cabo usando R₁R₂R₃(R')Y, R₁R₂(R')₂Y, R₁(R')₃Y o R₁R₂R₃Y-NH-Y R₁R₂R₃, en donde R₁, R₂ y R₃ son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación tal como por ejemplo un grupo alcóxido o haluro. Y es un metal entre los que se prefiere Si, Ge, Sn o Ti. Estas reacciones son bien conocidas en la técnica. De esta manera se funcionalizan la mayor parte de los grupos Si-OH y Ti-OH presentes en el material original.

La composición química del material resultante de la cuarta etapa se define por la fórmula



en la que:

"R" representa uno o varios grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser, hidrógenos, grupos alquilo, arilo o poliaromáticos que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios, ácidos, etc., y en la que "R" se encuentra directamente unido a los átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y. "Y" puede ser Si, Ge, Sn o Ti, "p" puede variar entre 1 y 3, y puede tomar valores entre 0,0001 y 1, \underline{x} puede variar entre 0,00001 y 0,25, preferentemente entre 0,0001 y 0,1 y \underline{a} depende del grado de hidratación del material y puede variar entre 0 y 2.

Los materiales obtenidos después de esta cuarta etapa poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m².g⁻¹ y presentan una banda intensa en el espectro UV-vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos. Estos catalizadores son activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas en general, y de α -pineno en particular.

La reacción de oxidación del α -pineno se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene el α -pineno y el hidroperóxido orgánico con el catalizador sólido mesoporoso tipo MCM-41, preparado de acuerdo con la invención, a una temperatura comprendida entre 10 y 350°C con agitación constante durante tiempos de reacción que pueden variar entre 5 minutos a 24 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas.

La oxidación se puede llevar a cabo en un reactor de tipo batch, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), continuo o un reactor continuo de lecho fijo.

La relación de pesos de α -pineno a catalizador en la oxidación de α -pineno está comprendida entre 1 y 10, y la relación molar α -pineno/hidroperóxido orgánico está comprendida entre 7 y 0,5.

Los productos de reacción de la reacción de oxidación se separan por destilación, y el α -pineno no reaccionado se recicla al reactor.

De acuerdo con la presente invención las propiedades de hidrofiliidad-hidrofobicidad del catalizador pueden ser modificadas mediante anclaje de compuestos organosilíceos en la superficie del sólido mesoporoso tipo MCM-41 y adecuar éstas a las características específicas de los reactivos.

La incorporación de titanio en el catalizador mesoporoso tipo MCM-41 puede realizarse mediante síntesis directa, en el que un precursor de Titanio es adicionado al gel de síntesis, o bien mediante anclaje de compuestos de Titanio sobre una superficie de sílice dando lugar a especies de Ti aisladas tras un proceso de calcinación. Finalmente, en el caso de utilizar compuestos orgánicos directores de estructura durante la síntesis del material mesoporoso tipo MCM-41, la eliminación de las especies orgánicas ocluidas que se encuentran en el interior de los poros del material mesoporoso tipo MCM-41 puede llevarse a cabo mediante calcinación del catalizador, o por medio de una extracción química del mismo.

De esta forma se han obtenido catalizadores altamente activos y selectivos para la oxidación de α -pineno.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de estos materiales así como la aplicación de los mismos a la reacción de oxidación selectiva de α -pineno.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un material mesoporoso tipo MCM-41 conteniendo Ti en su composición

3,11 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se disuelven en 20,88 g de agua. A esta disolución se le añaden 5,39 g de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y 0,21 g de tetraetóxido de titanio (TEOT) y se agita hasta completa disolución del compuesto de Titanio. Posteriormente se adicionan 3,43 g de sílice dando lugar a un gel que se agita a temperatura ambiente durante 1 hora a 250 r.p.m.

La mezcla resultante se introduce en autoclaves y se calienta a 100°C a la presión autógena del sistema durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se recupera un sólido por filtración, lavado exhaustivo con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas.

Ejemplo 2

Activación de un catalizador como el descrito en el ejemplo 1 por calcinación

3,00 g de material descrito en el ejemplo 1 se disponen en un reactor tubular de cuarzo y se hace pasar una corriente de nitrógeno seco de 50 ml·min⁻¹ mientras se eleva la temperatura hasta 540°C a 3°C·min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura se pasa nitrógeno durante 60 minutos, transcurridos los cuales, el flujo de nitrógeno se cambia por un flujo de aire seco de 50 ml·min⁻¹. La calcinación se prolonga durante 360 minutos más y el sólido se enfría a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico permite eliminar completamente todo el material orgánico ocluido en los poros del material.

Este sólido presenta una superficie específica de 950 m²·g⁻¹, así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 220 nm.

Ejemplo 3

Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno

150 mg de un material como el descrito en el ejemplo 2 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 8 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 10,00% y los rendimientos al epóxido y al aldehído canfolénico son del 2,07% y del 4,42% respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 27,54%.

Ejemplo 4

Sililación de un material como el descrito en el ejemplo 2

2,0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 2 se deshidratan a 100°C y 10⁻³ Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1,88 g de hexametildisilazano (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ en 30 g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a 120°C

durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta una superficie específica de 935 m²·g⁻¹ así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 220 nm. Además el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

Ejemplo 5

Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 4 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno

150 mg de un material como el descrito en el ejemplo 4 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 8 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 40,37% y los rendimientos al epóxido y al aldehído canfolénico son del 33,38% y del 2,43% respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 92,88%.

Ejemplo 6

Activación de un material como el descrito en el ejemplo 1 por extracción química

5,5 g de muestra como la descrita en el ejemplo 1 son tratados con 276,4 g de una disolución de 0,05 M de ácido sulfúrico en etanol. Esta suspensión se agita a reflujo durante una hora. El sólido se recupera por filtración y se lava con etanol hasta pH neutro. El sólido resultante se seca a 100°C durante 30 minutos, obteniéndose 3,51 g de producto. El sólido resultante se somete a una segunda etapa de extracción en la que 3,5 g de sólido se adicionan a una disolución de ácido clorhídrico 0,15 M en Etanol/heptano (48:52), empleándose una relación líquido/sólido de 50. Esta suspensión se refluje con agitación constante durante 24 horas, filtrándose y lavándose con etanol. El sólido resultante se seca a 60°C durante 12 horas.

Este sólido presenta una superficie específica de 983 m²·g⁻¹, así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 220 nm.

Ejemplo 7

Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 6 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno

150 mg de un material como el descrito en el ejemplo 6 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 8 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 38,06% y los rendimientos al epóxido y al aldehído canfolénico son del 26,48% y del 4,92%, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 56,61%.

Ejemplo 8

Sililación de un material como el descrito en el ejemplo 7

2,0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 7 se deshidratan a 100°C y 10⁻³ Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1,88 g de hexametildisilazano (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ en 30 g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a 120°C

durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta una superficie específica de 965 m²·g⁻¹, así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 220 nm. Además el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-c.

Ejemplo 9

Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 8 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α-pineno

150 mg de un material como el descrito en el ejemplo 8 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α-pineno y 1890 de hidróperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toman dos muestras a la media hora y a las 8 horas de reacción. La conversión de α-pineno después de media hora de reacción es del 49,17% y los rendimientos al epóxido y al aldehído canfolénico son del 40,66% y del 3,51% respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 70,96%, y la conversión de α-pineno después de ocho horas de reacción es del 60,58% y los rendimientos al epóxido y al aldehído canfolénico son del 30,95% y del 14,6% respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 96,62%.

Ejemplo 10

Preparación de un material mesoporoso tipo MCM-41 al que se introduce titanio en un tratamiento postsíntesis

31,10 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se disuelven en 20,88 g de agua. A esta disolución se le añaden 53,90 g de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y se agita hasta completa homogeneidad. Posteriormente se adicionan 34,30 g de sílice dando lugar a un gel que se agita a temperatura ambiente durante 1 hora a 250 rpm. La mezcla resultante se introduce en autoclaves y se calienta a 100°C a la presión autógena del sistema durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se recupera un sólido por filtración, lavado exhaustivo con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas.

10,00 g del material obtenido se disponen en un reactor tubular de cuarzo y se hace pasar una corriente de nitrógeno seco de 50 ml·min⁻¹ mientras se eleva la temperatura hasta 540°C a 3°C·min⁻¹. Una vez alcanzada dicha temperatura se pasa nitrógeno durante 60 minutos, transcurridos los cuales, el flujo de nitrógeno se cambia por un flujo de aire seco de 50 ml·min⁻¹. La calcinación se prolonga durante 360 minutos y el sólido se enfría a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico permite eliminar completamente todo el material orgánico ocluido en los poros del material.

Este sólido presenta una superficie específica de 976 m²·g⁻¹.

La incorporación de titanio se lleva a cabo mediante anclaje de un compuesto de titanio sobre la superficie de la muestra puramente silícea. 5 g del material se deshidratan a 300°C y 10⁻³ mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.079 g de dicloruro de titanoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resul-

tante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0,063 g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se observa desprendimiento de gases blancos y el color de la disolución cambia de rojo-anaranjado a amarillo-anaranjado. Se prolonga la agitación durante una hora. El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina por lavado exhaustivo con diclorometano. El sólido resultante se calcina a 540°C en atmósfera de N₂ durante 1 hora prolongándose el tratamiento térmico durante 6 horas más en aire. En estas condiciones todo el orgánico presente en el material es eliminado.

El material mesoporoso tipo MCM-41 conteniendo Ti no presenta diferencias significativas respecto del precursor puramente silíceo.

El espectro UV-vis de este material presenta una banda estrecha a 220 nm asignada a la formación de especies monoméricas de titanio.

Ejemplo 11

Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 10 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α-pineno

150 mg de un material como el descrito en el ejemplo 10 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α-pineno y 1890 de hidróperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 8 horas de reacción. La conversión de α-pineno es del 52,50% y los rendimientos al epóxido y al aldehído canfolénico son del 32,10% y del 8,00% respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 55,00%.

Ejemplo 12

Sililación de un material como el descrito en el ejemplo 10

2,0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 10 se deshidratan a 100°C y 10⁻³ Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1,88 g de hexametildisilazano (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ en 30 g de tolueno. La mezcla resultante se refluxa a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta una superficie específica de 930 m²·g⁻¹, así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 220 nm. Además el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

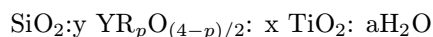
Ejemplo 13

Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 12 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α-pineno

150 mg de un material como el descrito en el ejemplo 12 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α-pineno y 1890 de hidróperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 8 horas de reacción. La conversión de α-pineno es del 53,70% y los rendimientos al epóxido y al aldehído canfolénico son del 35,80% y del 7,10%, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 69,20%.

REIVINDICACIONES

1. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 que están formados por silicio y titanio en forma de titanosilicatos y que también comprenden compuestos seleccionados entre organosilíceos, organoestaño y organogermanio unidos a los átomos de Si y/o Ti, que responden a la fórmula química:



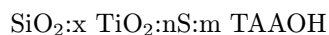
en la que:

- "R" representa uno o varios grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser, hidrógenos, grupos alquilo, arilos o poliaromáticos que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, y en la que "R" se encuentra directamente unido a los átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y.
- "Y" es Si, Ge o Sn,
- "p" varía entre 1 y 3,
- "y" puede variar entre 0,0001 y 1,
- "x" puede variar entre 0,00001 y 0,25, y
- "a" varía entre 0 y 2

como catalizadores en la oxidación de α -pineno

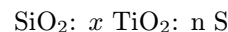
2. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dichos catalizadores han sido obtenidos por:

- una primera etapa que consiste en la obtención por métodos convencionales de un gel de síntesis de fórmula:



donde:

- x varía entre 0,0001 y 0,5,
- "n" varía entre 0 y 0,5,
- m varía entre 0 y 10
- TAAOH representa hidróxido de tetraalquilamonio, de tetrarilamonio o arilalquilamonio, de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, o mezclas de ellos,
- y
- "S" es un surfactante catiónico, aniónico o neutro,
- una segunda etapa que consiste en calentar en un autoclave el gel de síntesis entre 20 y 200°C durante un tiempo entre 10 minutos y 60 horas, recuperar un sólido, lavarlo con agua, alcohol o mezclas de agua y alcohol, y posterior secado de dicho sólido,
- una tercera etapa que consiste en activar por calcinación o por métodos químicos el sólido obtenido en la segunda etapa, de fórmula



en la que "x" y "n" toman los valores indicados anteriormente, y

- una cuarta etapa que consiste en la introducción en el catalizador del fragmento "y $\text{YR}_p\text{O}_{(4-p)/2}$ " usando un reactante de fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3(\text{R}')\text{Y}$, $\text{R}_1\text{R}_2(\text{R}')_2\text{Y}$, $\text{R}_1(\text{R}')_3\text{Y}$ o $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Y-NH-YR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, en donde R_1 , R_2 , y R_3 son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí, y pueden ser H, o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación, preferentemente un grupo alcóxido o haluro, e Y es un metal seleccionado entre Si, Ge y Sn, dando lugar a la formación de especies que contiene enlaces Si-C, Ge-C o Sn-C.

3. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 1, **caracterizado** porque x varía entre 0,0001 y 0,1.

4. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 2, **caracterizado** porque "S" es un surfactante catiónico, seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula

- $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Q}^+$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con menos de cinco carbonos,
- un surfactante geminal seleccionado entre
- un surfactante de fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{QR}_4\text{QR}_1\text{R}_2\text{R}_3$
- o $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Q}(\text{R}_4\text{R}_5\text{QR}_6\text{QR}_4\text{R}_5) \text{Q}_n\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$,

en la que Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1 - R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 - R_6 son hidrógenos o grupos arilo o alquilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos, pudiendo estar dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 interconectados dando lugar a compuestos ciclados.

5. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el surfactante catiónico es un compuesto seleccionado entre cetiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio y cetiltrimetilfosfonio.

6. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado** porque los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato, o mezclas de ellos.

7. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 2, **caracterizado**, porque "S" es un surfactante neutro, seleccionado del grupo que consiste en:

- compuestos de fórmula $R_1R_2R_3Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos,
- un compuesto de fórmula nR-EO seleccionado entre óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-aril-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno,
- ésteres derivados de ácidos grasos obtenidos por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliácridamida o polivinilalcohol.

8. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el surfactante es un surfactante neutro seleccionado del grupo que consisten en dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina, TERGITOL 15-S-9, TRITON X-114, IGEPAL RC-760, PLURONIC 64 L, TETRONIC, SORBITAN, lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatildilaurildietanolamina, diglicérido de digalactosa y diglicérido de monogalactosa.

9. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el surfactante es un surfactante aniónico de fórmula RQ^- donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico o fosfato.

10. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el surfactante es un surfactante aniónico seleccionado entre dodecilsulfato, ácido esteárico, AEROSOL OT y fosfolípidos.

11. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el surfactante es un surfactante aniónico seleccionado entre el grupo que comprende fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina.

12. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la tercera etapa consiste en la activación del sólido obtenido en la segunda etapa mediante un proceso de extracción química.

13. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el proceso de extracción química comprende un tratamiento con una disolución de un ácido mineral u orgánico en un disolvente seleccionado entre agua, alcohol, hidrocarburos, y mezclas de ellos.

14. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la tercera etapa consiste en la activación del sólido obtenido en la segunda etapa mediante un proceso de calcinación.

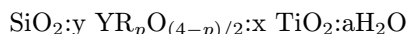
15. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el fragmento " $YR_pO_{(4-p)/2}$ " se introduce por reacción con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

- compuestos de fórmula $R_1R_2R_3(R')Y$, $R_1R_2(R')_2Y$, $R_1(R')_3Y$ o $R_1R_2R_3Y-NH-Y$ $R_1R_2R_3$, en donde R_1 , R_2 y R_3 son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación, e Y es un elemento seleccionado entre Si, Ge y Sn.

16. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según la reivindicación 15, **caracterizado** porque R' es un grupo alcóxido o haluro.

17. Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en la oxidación de α -pineno según una de las reivindicaciones 2, 15 ó 16, **caracterizado** porque la cuarta etapa comprende un proceso de sililación dando lugar a la formación de especies que contiene enlaces Si-C.

18. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno **caracterizado** porque comprende el uso de materiales mesoporosos de tipo MCM-41 que están formados por silicio y titanio en forma de titanosilicatos y que también comprenden compuestos seleccionados entre organosilíceos, organoestaño y organogermanio unidos a los átomos de Si y/o Ti, que responden a la fórmula química:



en la que:

- "R" representa uno o varios grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser, hidrógenos, grupos alquilo, arilos o poliaromáticos que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, y en la que "R" se encuentra directamente unido a los átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y.
- "Y" es Si, Ge o Sn,
- "p" varía entre 1 y 3,
- "y" puede variar entre 0,000 1 y 1,
- "x" puede variar entre 0,00001 y 0,25, y
- "a" varía entre 0 y 2

como catalizadores.

19. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 18, **caracterizado**

porque el agente oxidante es un hidroperóxido orgánico.

20. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el hidroperóxido orgánico está seleccionado entre hidroperóxido de cumeno, terbutilhidroperóxido y etil-fenil-hidroperóxido.

21. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 18, **caracterizado** porque el α -pineno se oxida al correspondiente epóxido o aldehído canfolénico.

22. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la oxidación se lleva a cabo en un reactor de tipo batch, reactor CSTR, o reactor continuo de lecho fijo.

23. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la oxidación se lleva a cabo a una tempe-

ratura comprendida entre 10°C y 350°C.

24. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 18, **caracterizado** porque el tiempo de reacción está comprendido entre 2 minutos y 24 horas.

25. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la relación de pesos de α -pineno a catalizador está comprendida entre 1 y 10.

26. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la relación molar α -pineno/hidroperóxido orgánico está comprendida entre 7 y 0,5.

27. Un procedimiento para la oxidación de α -pineno según la reivindicación 1 ó 18, **caracterizado** porque los productos de reacción se separan por destilación, y el α -pineno no reaccionado se recicla al reactor.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 160 044
⑫ N.º solicitud: 009900565
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 16.03.1999
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: B01J 29/89, C01B 39/48, C07D 301/12, 301/19

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ON. D. TRONG et al., Catalytic epoxidation of alpha-pinene over bifunctional mesoporous molecular sieves. Catal. Lett. (1997), Vol. 44, n.º 3,4, páginas 171-176, ISSN 1011-372X, todo el documento.	1-6,12-27
Y	CORMA, A. et al., One step synthesis of highly active and selective epoxidation catalysts formed by organic-inorganic Ti containing mesoporous composites. Chem. Commun. (Cambridge) 1998, (17), páginas 1899-1900, todo el documento.	1-6,12-27
A	MASCHMEYER, I. et al., Developments in silica-supported organometallic catalysis. Silsesquioxanes and mesoporous MCM-41 silicates. NATO ASI Ser., Ser. C (1997), 498 (New Trends in Materials Chemistry), páginas 461-494, todo el documento.	1-27
A	WO 9429022 A (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 22.12.1994, todo el documento.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 12.09.2001	Examinador N. Vera Gutiérrez	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------